

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001619

International filing date: 03 February 2005 (03.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-029973  
Filing date: 05 February 2004 (05.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月    5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 2 9 9 7 3  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 2 9 9 7 3

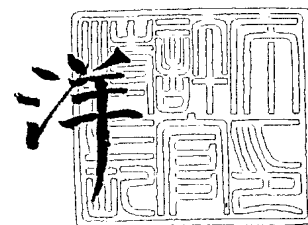
出      願      人                      太陽化学株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 5 年    4 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P040205-05  
【提出日】 平成16年 2月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 野村 紀子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 北畑 幸一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 柳 正明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 南部 宏暢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 山崎 義樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000204181  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号  
    【氏名又は名称】 太陽化学株式会社  
    【代表者】 山崎 長宏  
    【電話番号】 0593(47)5413  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 055594  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

細孔径が $0.8 \sim 20 \text{ nm}$ 、比表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が $0.1 \sim 3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ で六方細孔構造を持つことを特徴とする多孔質シリカを含有する濾過助剤。

## 【請求項 2】

タンパク質の選択的吸着特性を有する、請求項 1 記載の濾過助剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】濾過助剤

【技術分野】

【0001】

本発明は濾過助剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、濾過特性およびタンパク吸着特性ともに優れた、酒、みりん、ビール等の醸造物に対し有用な濾過助剤用多孔質シリカに関する。

【背景技術】

【0002】

酒、みりん、ビール等の醸造物は、その製造の過程において原料である米や大麦に由来するタンパク質や酵素等の会合により、コロイド状物質を生じることが知られている。このコロイド状物質は、製品としての品質を著しく損ねる澱の原因となる。また、このコロイド状物質を濾別しようとする、濾過抵抗が著しく上昇し、濾別が困難になるといった問題も生じる。

【0003】

このような問題を解決するための方法として、下記のような方法がこれまでに知られている。

(1) 吸着剤を利用して濁りの原因物質を吸着し、これを遠心分離する方法。

(2) 予め濾材に吸着剤あるいは濾過助剤をプレコートし、酒、みりん、ビール等の醸造物をフィードする際、濾過により分離、除去する方法。

(3) 酵素により、タンパク質を分解する方法。

上記吸着剤としては、例えばタンニン、ポリビニルポリピロリドン (PVPP) 等の有機系吸着剤、およびシリカゲル等の無機系吸着剤が知られている。濾過助剤としては、ケイソウ土、パーライト、セルロース等が知られている。さらに、タンパク質分解酵素としては、パパイン等が挙げられる。これらの中では、シリカゲルが被濾過物の品質に与える影響が小さく吸着性能も優れており、且つ濾過助剤としての性能も優れていることから広く使用されている。

【0004】

一般に、シリカゲルはアルカリ金属珪酸塩水溶液と鉱酸の中和反応によって製造することができ、その製造方法は湿式法と呼ばれている。湿式法は中性、又はアルカリ性下で反応させ、比較的濾過し易い沈澱珪酸を得る沈澱法と、酸性で反応させゲル状の珪酸を得るゲル法とに分類される。

【0005】

ゲル法では、例えば、酸性反応によって得られたゲル状の珪酸（シリカヒドロゲル）を水洗、乾燥後、粉碎してシリカゲルが得られる。これらシリカゲルは、沈澱法に比べて一般に構造性が高く、高シェアー下においてもその構造性を保持できる。そのため、合成皮革、プラスチック等のコーティング剤、樹脂フィルムのアンチブロッキング剤、吸着剤、分離剤、触媒として使用されている。このような特性から濾過助剤分野では沈澱珪酸に比べ、シリカゲルが一般に広く使用されている。

【0006】

吸着剤として重要なことは、物質を吸着することであり、吸着を限定する要因には、1) 高比表面積、2) 選択的吸着性、3) 金属などのイオン交換能が挙げられる。同様に、濾過助剤に求められる性能は、濾過性と吸着性（選択的吸着性）の2点にある。前者を限定する要因は、濾過速度と自身の強度であり、後者を限定する要因は、比表面積と細孔容積、および細孔径である。

被濾過物が食品、特にビール等の発酵飲料のような嗜好品では、極めて繊細な風味や香味や色度等の調整が要求されており、濾過助剤用シリカゲルでは、このような風味や香味や色度等に影響を与える各種成分を、より高精度に識別・選択し、不要な部分のみ吸着させ、必要な部分は通過させることが強く望まれている。このような高精度の吸着性能の実現は、被濾過物から除去したい所望の成分のサイズに応じて、濾過助剤用シリカゲルの細

孔径をどれだけ精度良く制御できるかにかかっている。

#### 【0007】

濾過助剤用シリカゲルに関して、上記を踏まえ、種々な物性を規定した特許が多く出されている。例えば、焼成したシリカキセロゲル（例えば、特許文献1参照）、含水シリカゲルとして、含水量を制御する事により得られる所定の物性のシリカゲル（例えば、特許文献2参照）、特定の物性を有する薄片状、鱗片状、又は棒状の形状に特徴のあるシリカゲル（例えば、特許文献3参照）、温度400～800℃で、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積700～1000m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有するビール安定化処理用シリカゲル（例えば、特許文献4参照）、細孔径が50～500Åのものでは細孔容積が0.7～2.5ml/gの範囲であり、且つ細孔径が500Åを越えるものでは細孔容積が0.2～0.8ml/gの範囲であることを特徴とする濾過助剤用シリカゲル（例えば、特許文献5参照）、細孔容積が0.6～2.0ml/gであり、比表面積が300～1000m<sup>2</sup>/gであり、細孔の最頻直径（D<sub>max</sub>）が20nm未満であり、直径がD<sub>max</sub>±20%の範囲内にある細孔の総容積が、全細孔の総容積の50%以上であり、非晶質で、金属不純物の総含有率が500ppm以下、固体Si-NMRでのQ<sup>4</sup>ピークのケミカルシフトをδ（ppm）とした場合に、δが、-0.0705×（D<sub>max</sub>）-110.36>δを満足することを特徴とする、濾過助剤用シリカゲル（例えば、特許文献6参照）等が開示されている。

#### 【0008】

しかしながら、これら従来の提案は、ある程度その目標を達成しているが、濾過効率が悪いものや、粒子が脆い、濾過した製品の風味が落ちる等の問題が残り、その効果は必ずしも満足されるものではなかった。

粒子が脆いシリカゲルを濾過助剤とし使用して酒、みりん、ビール等と接触させると、経時的に粒子が崩壊して濾過速度が低下し、また、粒子が崩壊することにより、細孔容積や平均細孔直径が減少し、その結果、吸着性能も低下するといった問題があった。

また、コスト及び環境負荷低減のため吸着物を焼成除去して再生使用することが通常行われているが、粒子が脆い場合は、再生使用可能回数も低下するといった問題があった。

#### 【0009】

【特許文献1】特公昭63-38188号公報（第1-5頁）

【特許文献2】特公平3-27483号公報（第1-10頁）

【特許文献3】特開平5-177132号公報（第1-7頁）

【特許文献4】特開平8-173137号公報（第2-9頁）

【特許文献5】特開平9-25114号公報（第2-7頁）

【特許文献6】特開2003-190781号公報（第2-11頁）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

そこで、本発明の目的は、製品に不必要なタンパク質等のみ除去し、必要なタンパク質は除去しない、従来品と同等の優れた吸着性能を有する濾過助剤であって、さらに、濾過速度及びフィルターとしての強度といった濾過性能が、従来のシリカゲルよりさらに向上した濾過助剤を提供することにある。さらに、本発明の目的は、優れた濾過性能を有し、かつ濾過速度が向上することによって吸着速度も向上した、優れた性能を有する濾過助剤を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者らは、シリカ粒子に特異な構造を付与した、多孔質シリカが、粒子の崩壊による濾過特性の低下がなく、かつ優れた吸着性能と吸着速度を有することを見だし、本発明を完成させた。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、細孔径が $0.8 \sim 20 \text{ nm}$ 、比表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が $0.1 \sim 3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ になる様に孔径制御された六方細孔構造を持つことを特徴とする多孔質シリカを使用することで、優れた濾過性能を有し、かつ濾過速度が向上することによって吸着速度も向上した、優れた性能を有する濾過助剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明における多孔質シリカの形状は、六方構造を形成していることが比表面積を大きくし、吸着容量、濾過速度等を高めるといふ点より好ましい。

【0014】

本発明における多孔質シリカの平均粒子径は、特に限定されるものではないが、好ましくは $50 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $50 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ であり、最も好ましくは $50 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ である。

【0015】

本発明における多孔質シリカの平均細孔径は、 $0.8 \sim 20 \text{ nm}$ であれば特に限定するものではないが、澱の原因となる特定のタンパク質を吸着するために、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ が好ましく、 $2 \sim 5 \text{ nm}$ がより好ましい。

【0016】

本発明における多孔質シリカの比表面積は、 $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であれば特に限定するものではないが、吸着容量の点より、 $600 \sim 1200 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $800 \sim 1200 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましい。

【0017】

本発明における多孔質シリカの細孔容積は、 $0.2 \sim 2.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であれば特に限定するものではないが、吸着容量の点より、 $0.5 \sim 2.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ が好ましく、 $0.8 \sim 2.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ がより好ましい。

【0018】

本発明における細孔の形状はX線回折等により確認することができる。平均細孔径、比表面積、細孔容量は公知のBET法による窒素吸着等温線から求めることができる。平均粒子径はレーザー回折法又は、動的光散乱法により測定することができる。

【0019】

本発明における多孔質シリカの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、無機原料を有機原料と混合し、反応させることにより、有機物を鋳型としてそのまわりに無機物の骨格が形成された有機物と無機物の複合体を形成させた後、得られた複合体から、有機物を除去する方法が挙げられる。

【0020】

有機原料と無機原料の混合法は、特に限定されるものではないが、無機原料に重量比で2倍以上のイオン交換水を添加後、 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で1時間以上攪拌した後に、有機原料を添加することが好ましい。

【0021】

有機原料と無機原料との混合比は特に限定されるものではないが、有機原料：無機原料の比は好ましくは重量比で $1:0.1 \sim 1:5$ 、更に好ましくは $1:0.1 \sim 1:3$ である。

【0022】

有機原料と無機原料を反応させる際のpH条件は特に限定されるものではないが、好ましくはpH11以上で1時間以上攪拌し、pHを $8.0 \sim 9.0$ とした後、1時間以上混合反応させることが好ましい。

【0023】

無機原料は、珪素を含有する物質であれば特に限定されない。珪素を含有する物質としては、例えば、層状珪酸塩、非層状珪酸塩等の珪酸塩を含む物質及び珪酸塩以外の珪素を

含有する物質が挙げられる。層状珪酸塩としては、カネマイト ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、ジ珪酸ナトリウム結晶 ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、マカタイト ( $\text{NaHSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、アイラアイト ( $\text{NaHSi}_8\text{O}_{17} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、マガディアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、ケニヤアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{20}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) 等が挙げられ、非層状珪酸塩としては、水ガラス (珪酸ソーダ)、ガラス、無定形珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート、テトラエチルオルトシリケート等のシリコンアルコキシド等が挙げられる。また、珪酸塩以外の珪素を含有する物質としては、シリカ、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物、シリカと金属酸化物等が挙げられ、例示した珪素を含有する物質は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0024】

有機原料としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性の界面活性剤、高分子ポリマ等が挙げられ、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0025】

陽イオン性界面活性剤としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの中では第4級アンモニウム塩が好ましい。アミン塩は、アルカリ性域では分散性が不良のため、合成条件が酸性域でのみ使用されるが、第4級アンモニウム塩は、合成条件が酸性、アルカリ性のいずれの場合にも使用することができる。

第4級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル (炭素数8~22) トリメチルアンモニウム塩が好ましい。

#### 【0026】

陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、なかでも、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩及び高級アルコールリン酸エステル塩等が好ましく、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0027】

両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等が好ましく、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0028】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含窒素型の



ものが好ましく、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0029】

無機原料として、層状珪酸塩以外の珪素を含有する物質、例えばシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 等の酸化珪素を使用する場合は、カネマイト等の層状シリケートをまず形成し、この層間に有機物による鑄型を挿入し、鑄型が存在しない層間をシリケート分子で繋ぎ、その後有機物による鑄型を除去して細孔を形成することができる。また、水ガラス等の非層状珪酸塩を使用する場合は、鑄型の周囲にシリケートモノマーを集合させ、重合してシリカを形成し、次に鑄型を取り除いて細孔を形成することができる。

#### 【0030】

一方、有機材料として界面活性剤を使用し、界面活性剤を鑄型として細孔を形成する場合は、鑄型としてミセルを利用することができる。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鑄型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共にトリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼン等の比較的に疎水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、更に大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、最適な大きさの細孔が形成できる。

#### 【0031】

無機原料と有機原料を混合する場合、適当な溶媒を用いても良い。溶媒としては、特に限定されるものではないが、水、アルコール等が挙げられる。

#### 【0032】

有機物と無機物の複合体から有機物を除去する方法としては、複合体を濾取し、水等により洗浄、乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ ～ $600^\circ\text{C}$ で焼成する方法や、有機溶媒等により抽出する方法が挙げられる。

#### 【0033】

本発明における多孔質物質は、アミノ基含有珪素化合物を結合担持させることが好ましい。

#### 【0034】

アミノ基含有珪素化合物としては、特に限定するものではないが、1個以上のアミノ基と、多孔質物質表面の水酸基との結合に供される1個の結合官能基とを備えたもの、例えば(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランの他、2個以上のアミノ基を備えるBis(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランやTris(3-アミノプロピル)エトキシシラン等が用いられる。

アミノ基含有珪素化合物の結合担持方法としては特に限定されるものではないが、例えば、水等に分散混合し、担持させ、更に必要に応じて乾燥すれば良い。

#### 【0035】

本発明における多孔質シリカよりなる濾過助剤の使用方法としては、濾材にプレコートして用いる方法、被濾過物にボディーフィードの形で濾過助剤を使用する方法のいずれか又は両方が可能である。

#### 【0036】

本発明の多孔質シリカよりなる濾過助剤の用途は、特に限定するものではないが、酒、みりん、ビール等の醸造アルコール飲料等の醸造物に対して、澱の原因となるタンパク質の選択的吸着剤として有用である。

#### 【0037】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定するものではない。

#### 【0038】

なお、細孔の形状は全自動X線回折装置(RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製)により測定を行った。

平均細孔径、比表面積、吸着容量は公知のBET法による窒素吸着等温線から求めた。

平均粒子径はレーザー回折式粒子径分布測定装置(HELOS & RODOS SYMP ATEC社製)により測定した。

## 【実施例】

## 【0039】

## 多孔質シリカの製造例 1

日本化学工業株式会社製の1号珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) 50 gを界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド [ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{C}\text{H}_3)_3\text{Cl}$ ] の0.1 M溶液1000 mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後70℃で加熱・攪拌しながら、2 Nの塩酸を添加して、分散液のpHをpH 8.5に下げた。それから更に70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000 mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過及び分散攪拌の工程を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカAを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は3.3 nm、比表面積は941 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は、1.13 cm<sup>3</sup>/gであった。

## 【0040】

## 多孔質シリカの製造例 2

日本化学工業株式会社製の粉末珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ) を700℃で6時間、空气中で焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶を得た。この結晶50 gを500 mlのイオン交換水に分散させ、25℃において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト50 g (乾燥物換算)を得た。

このカネマイトを乾燥することなく、乾燥物換算で50 gの湿潤カネマイトを界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの0.1 M溶液1000 mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後70℃で加熱・攪拌しながら、2 Nの塩酸を添加して、分散液のpHをpH 8.5に下げた。それから更に70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000 mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過及び分散攪拌の工程を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカBを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.9 nm、比表面積は932 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は、1.09 cm<sup>3</sup>/gであった。

## 【0041】

## 多孔質シリカの製造例 3

ポリグリセリン脂肪酸エステル2 g、イオン交換水15 g、2 N塩酸60 mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン (TEOS) 4.25 gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000 mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過及び分散攪拌の工程を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカCを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.8 nm、比表面積は928 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は、1.02 cm<sup>3</sup>/gであった。

## 【0042】

## 多孔質シリカの製造例 4

塩化N, N, N-トリメチル-1-ヘキサデシルアンモニウム29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル (CTMA) 溶液100 gを、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート (シリカ10%) 水溶液100 gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結合水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約0.02 μmの沈降性水和シリカであるハイシル (HiSil) 25 gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。

得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカDを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は3.9 nm、比表面積は945 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は、1.15 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0043】

##### 多孔質シリカの製造5

ポリグリセリン2 g、イオン交換水15 g、2N塩酸60 mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン (TEOS) 4.25 gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000 mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過及び分散攪拌の工程を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカEを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.6 nm、比表面積は913 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は、0.99 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0044】

##### 試験例

濾過助剤としての性能評価として、市販ビールにおけるタンパク質吸着能や、濾過によるその他成分の評価を行なった。本発明の濾過助剤と、市販のシリカゲル及び活性炭について、以下の方法により性能を比較した。

#### 【0045】

##### (1) 市販ビールおよび濾過助剤の前処理

本発明の濾過助剤と、市販の活性炭（商品名：F-SH50；フジサワ化成株式会社製）、市販のシリカゲル（商品名：カープレックスBS-304；塩野義製薬株式会社製）を、120℃で1時間加熱して活性化した。

市販ビールは、室温で1時間脱気し、その1リットルに対し、活性化した濾過助剤を50 g添加して1時間攪拌、これをフィルター濾過した。

#### 【0046】

(2) SASPL (Saturated ammonium sulfate precipitation limit; 飽和硫酸アンモニウム沈殿限界) 値によるタンパク質の吸着能

濾過した市販ビール50 mlに、室温で50%飽和硫酸アンモニウムを攪拌しながら滴下し、660 nmにおける濁度を測定し、濁度が急上昇する点の硫酸アンモニウム滴下量をSASPL値とした。SASPL値が大きいほど、混濁の原因タンパク質が少なく、すなわち、この成分への濾過助剤の吸着除去性能が高いことを示す。

#### 【0047】

##### (3) 起泡性の比較

濾過した市販ビール20 mlを、室温で1時間攪拌し、ビール液面に形成された泡層を定規で測定した。泡層が厚いほど、起泡性タンパク質が多く、すなわち、この成分への濾過助剤の吸着除去性能が低いことを示す。

#### 【0048】

##### (4) 呈味性の比較

濾過した市販ビール35 mlを、味覚センサー（商品名：味覚認識装置SA402B；株式会社インテリジェントセンサーテクノロジー社製）で呈味性を評価した。呈味性が高いほど、ホップに由来する苦味成分が多く、すなわち、この成分への濾過助剤の吸着除去性能が低いことを示す。

#### 【0049】

【表 1】

濾過助剤	S A S P L 値	起泡性 (mm)	呈味性 (苦味 (%))
無添加	11-14	10.0	100
多孔質シリカ A	30-34	9.0	72
多孔質シリカ B	25-28	8.0	70
多孔質シリカ C	22-24	8.0	69
多孔質シリカ D	33-36	9.5	73
多孔質シリカ E	22-24	8.0	69
市販の活性炭	18-20	5.0	69
市販のシリカゲル	15-17	7.0	63

## 【0050】

以上の結果より、本発明の多孔質シリカは濾過助剤として優れた性質を持つことがわかった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0051】

本発明によれば、特定成分の選択的吸着能を有し、孔径制御によりその吸着能をコントロールすることができ、六方細密構造で、比表面積が大きく多孔質シリカを安定して製造することができる。

アルコール飲料において、混濁の原因となるタンパク質などを選択的に除去することで、起泡性や香味性に関する有用タンパク質は除去せずに澱を除去することができる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】醸造物はその製造の過程において原料に由来するタンパク質や酵素等の会合によりコロイド状物質を生じることが知られ、製品としての品質を著しく損ねる澱の原因となり、濾過抵抗が著しく上昇し、濾別が困難になるといった問題も生じる。従来の提案は、ある程度その目標を達成しているが、その効果は必ずしも満足されるものではなかった。本発明は、製品に不必要なタンパク質等のみ除去し、必要なタンパク質は除去しない濾過助剤であって、さらに、濾過速度及びフィルターとしての強度といった濾過性能が向上した濾過助剤を提供することを課題とする。

【解決手段】細孔径が $0.8 \sim 20 \text{ nm}$ 、比表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が $0.1 \sim 3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の六方細孔構造を持つ多孔質シリカを含有することで本課題を解決する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 9 9 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 4 1 8 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号

氏 名

太陽化学株式会社